

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-244228

(43)Date of publication of application : 01.09.1992

(51)Int.Cl. B01J 20/02
B01J 20/22
B01J 20/28

(21)Application number : 03-012367 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 10.01.1991 (72)Inventor : HATAKEYAMA HIDETOSHI

(54) OXYGEN ABSORBENT MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an oxygen absorbent molding having large oxygen absorbing ability per unit volume and its manufacturing method wherein the molding is usable under high temperature and high humidity for preservation of food without becoming sticky and deformed.

CONSTITUTION: Oxygen absorbing substance of metal powder such as iron powder, as a main component, and powder binder are mixed under conditions that moisture in the mixture is 1% or less, which mixture is molded in dry state under pressure to provide an oxygen absorbent molding. As a powder binder, powder of polypropylene resin or powder of polyethylene resin is suitable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-244228

(43)公開日 平成4年(1992)9月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/02	A	8516-4G		
20/22	A	8516-4G		
20/28	A	8516-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-12367	(71)出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成3年(1991)1月10日	(72)発明者	畠山 秀利 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(54)【発明の名称】酸素吸収剤成形体

(57)【要約】

【目的】 単位容量当たりの酸素吸収能力が大きい酸素吸収剤成形体とその製造方法を提供する。この成形体は食品などの保存用として高温、高湿下に使用しても、べとついたり、形が崩れたりしない。

【構成】 鉄粉などの金属粉を主剤とした酸素吸収物質と粉末バインダーとを混合し、この混合物中の水分が1%以下の状態で乾式加圧成形した酸素吸収剤成形体。粉末バインダーとして、ポリプロピレン樹脂粉末やポリエチレン樹脂粉末などが適している。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属粉を主剤とする酸素吸収物質と粉末バインダーとを必須成分とし、水分含有率が1%以下であることを特徴とする酸素吸収剤成形体。

【請求項2】 金属粉を主剤とする酸素吸収物質に粉末バインダーを混合し、水分1%以下の状態で乾式加圧成形することを特徴とする酸素吸収剤成形体の成形方法。

【請求項3】 粉末バインダーが水不溶性または水難溶性粉末である請求項1の酸素吸収剤成形体。

【請求項4】 粉末バインダーが水不溶性または水難溶性粉末である請求項2の酸素吸収剤成形体の成形方法。

【請求項5】 水不溶性または水難溶性粉末が軟化点90℃以上の樹脂粉末である請求項3の酸素吸収剤成形体。

【請求項6】 水不溶性または水難溶性粉末が軟化点90℃以上の樹脂粉末である請求項4の酸素吸収剤成形体の成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酸素吸収剤に関する。さらにくわしくは錠剤型その他の形状に成形でき、酸素吸収能力にすぐれた酸素吸収剤成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 食品保存の技術の一つとして脱酸素剤による技術があり、多種多様な食品や、さらには医薬品、機械部品等の保存までその用途は拡大してきている。脱酸素剤とは、通常、酸素を吸収する組成物（酸素吸収剤）を通気性の小袋に充填したものであり、このものを食品、医薬品、機械部品等の被保存物（以後、被保存物とのみ記載）とともに包装容器中に密封することにより、容器内の酸素を吸収除去して被保存物の品質を維持するものである。食品メーカー等では、商品を包装する際に脱酸素剤を同封するだけの簡単な作業で、商品の品質を長期間保持することができるため、脱酸素剤による保存技術は広く普及している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記脱酸素剤は酸素吸収体が粉末状または細かい粒状であるため、これらがこぼれない程度に密封性を持ち、且つ通気性を保持できる小袋に包装されたものであり、小袋から微粉がこぼれて被保存物を汚す危険があった。酸素吸収剤のこぼれを防止し、かつ通気性を保持するためには、紙、フィルム、補強材等を積層するなどの複雑で高価な材料で小袋を製作する必要があり、コスト上昇の原因となっていた。また被保存物の包装形態によっては小袋の寸法分の容積または小袋の形状が許容されない場合もあった。

【0004】 これらの点を改良するものとして、特開昭55-116434、特開昭60-139687等、多くのシート状脱酸素剤が開示された。しかしこれらは粘

50

2

着テープ、パルプ等の繊維シートその他のシート基材に酸素吸収剤を分散保持または吸収させたものであり、基材の容積が大きく、酸素吸収剤のみの容積に比べ、かなり大型になってしまふ。更に平面シート状という形状に限定されてしまう。即ち、いずれの型も酸素吸収剤を収納する袋またはシート基材の形状で形や大きさの制約を受けてしまい、かさ高なものとなり、単位容量当たりの酸素吸収能力が小さくなる欠点があった。

【0005】 これらの欠点を解決する方法として、酸素吸収剤を打錠等の方法で成形することが考えられ、特開昭58-85461で錠剤型脱酸素剤が開示された。しかしこのものも塩類を含浸させた粒状物を成形基剤とし、そこに酸素吸収剤である鉄粉を付着させたものであり、鉄粉自体の容積に比べると全体はかさ高なものとなってしまう。例えば同号公報の実施例1では鉄粉50重量部に対して鉄粉以外の成分（鉄粉より比重が軽い）は165重量部に及ぶ。また、塩を水溶液で含浸させるため、水と酸素吸収剤の鉄粉とが打錠時に発熱を伴って酸素吸収反応を起こし、打錠成形時の取り扱いが煩雑であるとともに成形後の酸素吸収容量が減少してしまう等の欠点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者はかかる問題点を解決し、取り扱いが容易で極めてコンパクトな脱酸素剤を得る為に鋭意検討を重ねた結果、酸素吸収主剤である金属粉を粉末バインダーとともに直接成形する方法によって成形基材を不要にできること、すなわち成形基材に金属粉を分散させるだけでなく、金属粉そのものを成形できる方法を見出し、物品の保存その他の目的に好適に使用できる他、必要に応じて、粉末バインダーを選定することにより、耐水性、耐熱性にも優れた酸素吸収剤成形体を発明するに至った。

【0007】 本発明において、金属粉を主剤とする酸素吸収物質とは鉄、鉄合金、アルミニウム、マグネシウムなどの金属を主とする物質の粉末をさし、酸素を吸収する物質であれば良いが、入手の容易さ、安全性等から主剤の金属粉としては純鉄粉、錆鉄粉、鋼粉及び鉄合金粉等の鉄粉が好ましい。また一般的には酸素吸収能力増大の為にこれら金属粉にハロゲン化金属、活性炭及び各種無機フィラー類を混合したり被覆したりすることが行われており、これらの処理をしたものが好適に使用できる。

【0008】 粉末バインダーについては上記金属粉を主剤とする酸素吸収物質を結合成形できるものであればよいが、本発明の主旨の一つである金属粉を主剤とする酸素吸収物質そのものを成形主剤とし、他の成形基材を用いないという点から、少量で結合効果が得られるものが良く、添加量としては金属粉に対して30重量%以下、更に望ましくは20重量%以下で結合成形可能なものが良い。

【0009】また、成形時に水分共存による酸素吸収反応が起きないように、成形時の水分は1%以下の実質的に水分を含まない状態にしておくことが取り扱い上有利であるから、水溶液で使用することなく結合効果が得られるものが望ましい。

【0010】具体的には各種糖類、セルロース、ガム類、ワックス類、樹脂類等が挙げられる。また、酸素吸収剤が高温度雰囲気下で長期間使用される際、水漏れによる酸素吸収機能低下を防ぐためには水難溶性または水不溶性の粉末バイインダーが望ましく、セルロース、ワックス類、樹脂類が好適に用いられる。

【0011】更に最近では被保存物を加熱滅菌したり、食品では調理直後の熱いうちに包装したりする例が増加しており、これらの用途に対応するためには融点または軟化点が90°C以上である樹脂類が更に望ましい。粉末バイインダーの耐熱性が低い場合には成形体が変形したり、粉末の溶融物が金属粉表面をおおって酸素吸収能力を低下させることにつながるからである。

【0012】以上の諸条件すべてに耐えられるものとしてはポリエチレン、ポリプロピレン等、軟化点90°C以上の水不溶性樹脂微粉末が具体例としてあげられる。粉末の粒径は50μm以下が成形性に優れているので望ましい。但し、上記諸条件を全て満たす必要のない用途があるので、粉末バイインダーの選択はこの例に限定されるものではない。

【0013】金属粉を主剤とする酸素吸収物質と粉末バイインダーを混合したのち打錠機、プレス機等で加圧成形することにより、本発明の酸素吸収剤成形体を得る。混合方法は粉末バイインダーを均一に分散させるという目的が達せられるかぎり特に制限はない。また、混合時および加圧成形時の温度も適宜選択できる。必要に応じて、より酸素吸収機能及び成形性を高めるため、または消臭、ガス発生、ガス吸収、殺菌、着香、吸水等の効果を加えて酸素吸収との複合機能を持たせるために、金属粉を主剤とする酸素吸収物質と粉末バイインダー以外に種々の添加剤を加えた後に加圧成形しても良い。成形体の形状はその用途に適した任意の形状を選択でき、円形、多角形、長円形などの各種錠剤形をはじめ、包装容器の収納部に合わせた形にしたり、星形、花形、動物形、文字形など、親しみのある形にすることもできる。

【0014】

【実施例】実施例1

市販鉄粉2000gに50%塩化カルシウム水溶液16gを混合後乾燥し、さらに酸化鉄40gをフィラーとして混合した鉄粉系酸素吸収物質と、ポリプロピレンを微粉碎後325メッシュの篩を通過させた粉末100g、及び滑剤としてステアリン酸マグネシム5gを混合し、ロータリー式打錠機を用い毎分500錠の速度で打錠成形した。打錠に際しては発熱、結露、分級、付着その他のトラブルはなく、順調に連続生産できた。成形前に上

記混合粉の水分を測定したところ、1重量%以下であった。得られた成形品は径9mm、厚さ2.5mmの円板形で、重量は0.5g、錠剤硬度は5.6kg（有限会社・三力製作所製錠剤硬度試験器による）、金属鉄含有量は90.4重量%であった。この成形品をゴム栓（2番）の小径側に設けた9mm径の窪みにはめこみ、水100ccを入れた100ml容量のナス型フラスコ（口径15mm）の栓として使用した。1日後にフラスコ内の酸素濃度を測定したところ、0.01%以下であった。

【0015】実施例2

錠剤のヤスリ粉100gに塩化ナトリウム（100メッシュの篩を通してしたもの）0.5gと粉末活性炭1gおよび実施例1で使用したポリプロピレンを微粉碎後325メッシュの篩を通過させた粉末と同じもの0.8gを混合し、水分1%以下の混合粉を得た。この5gを手動プレス機を用いて外径20mm、内径10mmのドーナツ状に加圧成形した。化粧水50ccが入ったねじ口滴びん（容量120cc）のキャップに取り付けたスポットの管状部を、上記で得られたドーナツ状成形品の内側の穴に差しこみ、ネジこみキャップの内側で接着剤を用いて固定した。化粧水のねじ口滴びんのキャップでふたをし、化粧水とドーナツ状成形品を密閉した。1日後に壇内の酸素濃度を測定したところ、0.01%以下であった。

【0016】実施例3

ポリプロピレン粉末の代わりにポリエチレングリコール6000番280gを使用した他は実施例1と同様の操作によって、9mm径、厚さ2.5mm、重量0.5gの錠剤型酸素吸収剤成形体を得た。この成形体を餌頭1個を入れたKON/P.E袋の一端に、点ヒートシールによって通気性を確保しつつつくられたポケットに入れ、餌頭と成形体を空気100mlとともに密封し、室温下に保存した。1日後に袋内酸素濃度を測定したところ、0.01%以下であった。更に保存を続け、2週間後に開封したところ、餌頭の品質は良好に保持されていた。

【0017】比較例1

実施例3の試験において、対照として酸素吸収剤成形品を挿入せずに同様の条件で密封保存した餌頭には2週間後カビがはえており、食することができなかった。

【0018】実施例4

実施例1の錠剤型酸素吸収剤成形品（重量0.5g）をKON/P.E袋内に入れ、空気量400ml、RH10.0%の条件で密封して室温下に置いた。24時間後に袋内酸素濃度を測定すると13.5%であった。また7日後に袋内酸素濃度を測定すると0.01%以下であった。

【0019】比較例2

酸素吸収剤（小袋内粉末状内容物）量0.5gである小袋状脱酸素剤（三菱瓦斯化学株式会社製エージレスFX-20、37×37mm）を用いて実施例4と同様の方

5

法で袋内に密封、保存した。24時間後に袋内酸素濃度を測定すると12.8%であった。

【0020】実施例5

実施例1の錠剤型酸素吸収剤成形品（重量0.5g）をポリプロピレンフィルムを溶断シールして作った15×15mmの袋の中に密封し、袋面に針で穴を開けて通気性を持たせたものをKON/PE袋内に入れ、空気量200ml、RH100%の条件で密封して室温下に置いた。1週間後に袋内酸素濃度を測定すると0.01%以下であった。直ちに袋内に空気10mlを追加注入し、2週間後に酸素分析を行って0.01%以下であれば更に空気を10ml注入することを繰り返し、酸素吸収能力の持続性を測定したところ、8週間後の分析でも酸素濃度は0.01%以下を維持していた。

【0021】比較例3

小袋状脱酸素剤（三菱瓦斯化学株式会社製エージレスFX-20、37×37mm）の内容物（酸素吸収剤粉末）を実施例5と同じポリプロピレン袋に密封し、針穴を開けた。この際、袋（15×15mm）が小さいため粉末を袋へ充填するのが困難でシール部に粉が詰みやすいくばかりでなく、針穴部分から粉がこぼれ、使用に適さなかった。

【0022】実施例6

実施例1の錠剤型酸素吸収剤成形品（重量0.5g）と、実施例3の錠剤型酸素吸収剤成形品（重量0.5g）をそれぞれポリプロピレンフィルムを溶断シールして作った20×20mmの袋の中に密封し、袋面に針で穴を開けて通気性を持たせた後、容量200mlのね

10

20

6

じ蓋式ガラス壇の蓋の内側に接着剤で貼り付け、壇内にはカレールウ150mlを入れてこの壇を120℃で30分間レトルト処理し、処理後は室温下に置いた。処理1日後に壇内の酸素濃度を測定したところ、実施例1の酸素吸収剤を使用したものは0.01%以下であった。しかし実施例3の酸素吸収剤を使用したものは処理1週間後になつても酸素濃度が10%以下に低下しなかつた。また処理1週間後、実施例1の酸素吸収剤には異常が見られなかつたのに対し、実施例3の酸素吸収剤はペトベトになり、変形していた。

【0023】

【発明の効果】このようにして得られた酸素吸収剤成形体は、自由な形状に成形が可能で、容器への収納性、美観保持性に優れ、被保存物容器の形状的な制約を受けることがなく、また粉末状ではないので酸素吸収剤がこぼれて被保存物を汚すこともなく、酸素吸収剤を包装材料で包装する必要がある場合にも単純なフィルムに通気のための穴を開ける程度で安価に行なうことができる。更に高湿度下での能力にもすぐれ、耐熱性も高く、加熱滅菌処理にも対応できることは勿論であるが、

【0024】従来の酸素吸収剤成形体と異なり酸素吸収主剤である金属粉を成形基材なしに加圧成形したものであるため、小さな容積で多量の酸素を吸収することができる。また水分を実質的に含まないので成形時の発熱やそれに伴う結露がなく、成形作業性にすぐれるうえ、被保存物に含まれる水分等、外から水分を受けて初めて酸素吸収機能を発揮するため、酸素吸収能力の低下がなく取り扱い性に優れる。